

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-178545

⑤ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)7月14日

C 08 L 29/04
B 29 C 47/08
C 08 L 23/26
67/00
71/02
77/00

LDM

8620-4J
6660-4F

LPA
LQE
LQS

7224-4J
8830-4J
7224-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 溶融樹脂流路内置換用組成物

⑰ 特 願 昭62-335824

⑱ 出 願 昭62(1987)12月29日

⑲ 発 明 者 祢 宜 太 一 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
⑲ 発 明 者 広 藤 俐 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
⑲ 出 願 人 株 式 会 社 ク ラ レ 岡山県倉敷市酒津1621番地
⑲ 代 理 人 弁 理 士 本 多 堅

明 細 書

1. 発明の名称

溶融樹脂流路内置換用組成物

2. 特許請求の範囲

(1) エチレン含有量25～60モル％、けん化度90％以上のエチレンビニルアルコール共重合体30～95重量％とポリアミド-ポリエーテル共重合体、ポリエステル-ポリエーテル共重合体およびポリアミド-ポリエステル-ポリエーテル共重合体から選ばれる重合体70～50重量％の組成物(A)からなり、かつ置換されるエチレン-ビニルアルコール共重合体(B)に対して下記式(I)、(II)および(III)を満足する溶融樹脂流路内置換用組成物。

$$0.1 \leq \frac{MI(A)}{MI(B)} \leq 2.0 \quad \text{..... (I)}$$

$$1.0 \leq \frac{MI(A)}{MI(B)} \leq 0.1 \quad \text{..... (II)}$$

$$D(B)/D(A) \leq 0.9 \quad \text{..... (III)}$$

但し

$$MI(A) \cdots (A) \text{のメルトインデックス}(190^\circ\text{C}-2160^\circ)$$

(9/10分)

$$MI(B) \cdots (B) \text{のメルトインデックス}(190^\circ\text{C}-2160^\circ)$$

D(A) ... (A)のスクエル比

D(B) ... (B)のスクエル比

3. 発明の詳細な説明

A. 産業上の利用分野

本発明はエチレン-ビニルアルコール共重合体(以下EVOHと記す)を溶融成形する装置において溶融流路内に残存するEVOHをすみやかに排出でき、かつEVOHを再度、流路内に導入した場合、該バージング剤の残存による製品不良ロスが大巾に改善される溶融樹脂流路内置換用組成物(以下バージング剤と記す場合がある)に関する。

B. 従来の技術

EVOHは今日、食品等の包装用フィルム、容器、特に酸薬に対するバリアー性が必要な食品、保管性を必要とする製品などに対する使用を目的とする分野において、有効性が認められている。

しかし、EVOHを溶融押出し成形を行なう場合、長時間運転を行なうと、樹脂流路内の滞留部分などでEVOHがゲル化あるいは分解が生じ、

Best Available Copy

特開平1-178545 (2)

製品中にブツ、ゲル状物の混入、あるいは厚みムラ、スジ等の発現による外見不良が生じる事がある。また運転を停止した後、再度運転を開始する場合、樹脂流路内のゲル化、あるいは発泡分解し黄変したEVOHが長期にわたり排出される為、正常な製品を採取するのに多大な時間と格外ロス品が生じてしまう。最悪の場合、装置流路内を分解掃除する必要がある。

これらの問題点を解決する為、長期運転中ゲル、スジ等の異常が発生した場合、あるいは運転を停止する場合、EVOH樹脂の流路内をたとえば高密度ポリエチレン(HDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)、ポリスチレン(PS)、ポリプロピレン(PP)等で置換(バージング)する方法が採用されている。特にバージングの効率を上げる為、バージング剤の溶融粘度指数(190℃メルトインデックス 0.05~10g/10分)の低い樹脂を使用し、あるいは場合によつては段階的に粘度指数の低い樹脂に切り替え、押出温度を下げる、あるいはノ及び吐出量を増す等の処置が取ら

れている。

しかしながら、該バージング操作は複雑であり、かつ多くの時間とバージング剤が必要なだけでなく、悪い事にはバージング完了後、流路にEVOHを導入し、再立上げを行なう場合、バージング剤が長期間製品中に残存し、正常な製品が採取可能になる為に多大の時間が必要である。特にEVOHとの共押出、共射出多層構造体において透明性が要求されるPS、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリカーボネート(PC)等の多層品あるいは延伸操作が加わる構成体においては、バージング剤によるゲル、ブツ状物の混入あるいはゲル、ブツ状物による延伸時のEVOH層の破れピンホールが問題となる。さらに悪い事にはEVOH流路内の滞留ゲル状物を除去するには、バージング剤の溶融粘性指数(メルトインデックス)が低いほど効果的であるが、逆にEVOHで再立上げを行なつた場合、バージング剤の排出が容易でなく、長時間製品中に残存、混入する。この対策としてEVOHで再立上げする場合に際しバー

ジング剤のメルトインデックスを段階的に増す方法も一部で採用はされているが、操作が煩雑であり、時間及びバージング剤の量が非常に多くなり効果的でなかつた。

それ故EVOH流路内の滞留ゲル状物の除去が容易であり、かつ、EVOHによるバージング剤の排出が容易である、すなわちEVOHでの再立上げ時、短時間で製品化可能なバージング剤の開発が重要な課題の一つである。

C. 発明が解決しようとする問題点

EVOHは前記した様に優れた諸特性を持っている反面、溶融押出し成形を長期間あるいは停止再立上げを行なうと、ゲル、ブツ、スジ等が製品に混入する場合がある。そこで本発明者らはEVOH流路内に滞留するゲル状物の除去が容易であり、かつEVOHで再立上げ時短時間で排出が可能なバージング剤を開発すべく鋭意検討を行なつた結果、本発明を完成するに至つた。

D. 問題を解決するための手段

本発明は、エチレン含有量25~60モル%

けん化度90%以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物30~95重量%とポリアミド-ポリエーテル共重合体、ポリアミド-ポリエーテル-ポリエステル共重合体およびポリエステル-ポリエーテル共重合体より選ばれる重合体70~5重量%からなる組成物(A)からなり、かつ、置換されるエチレン-ビニルアルコール共重合体(B)に対して下記式(I)、(II)及び(III)を満足する溶融樹脂流路内置換用組成物である。

$$0.1 \leq M I(A) \leq 20 \text{ g/10分} \quad \text{..... (I)}$$

$$10 \geq M I(A) / M I(B) \geq 0.1 \quad \text{..... (II)}$$

$$D(B) / D(A) \leq 0.9 \quad \text{..... (III)}$$

但し

M I(A) ... (A)のメルトインデックス(190℃-2160g)

M I(B) ... (B)のメルトインデックス(190℃-2160g)

D(A) ... (A)のスクエル比

D(B) ... (B)のスクエル比

ここでスクエル比とは、メルトインデクサー 190℃-2160gの荷重で樹脂を吐出させた時の吐出直後の樹脂直径Dをメルトインデクサーのオリフィス径

特開平1-178545 (3)

〔Doで除した値である。〕

E. 発明のより詳細な説明

EVOH樹脂をシート、フィルム、カップ、ボトル等に溶融押出成形、共押出成形、共射出成形するに際し、長期間運転あるいは運転停止再立上げ時、ゲル状物の混入及びスジなどが発生する。そこで本発明者らはEVOH樹脂流路を各種パージング剤でパージングを行ない、ゲル、スジの推移を観察し、パージング剤の効果を調べた。すなわちパージング剤として溶融粘性指数(メルトインデックス、190℃)がEVOHのそれより高いPE、PS等はゲル、スジの改善効果は少なく、逆にメルトインデックスがEVOHより低いものはパージング時ゲル等の排出が認められ効果が期待されたが、EVOHでの再立上げ時、長期間にわたりパージング剤の排出が認められ、多大の格外品が生じた。

そこで本発明者らは、鋭意検討を行なった結果、意外な事に熱安定性が悪く、ゲル、スジ、ブツが発生しやすいEVOHにポリエーテルとポリアミ

ドを主成分とする共重合体エラストマーをEVOH 30～95重量%に対し該エラストマーを70～5重量%含有してなるEVOH組成物(A)がパージングに際しゲル、スジの改善効果が大きいだけでなく、おどろくべきことにEVOHでの再立上げに際し、短時間でブツ、ゲル、スジの無い良好な製品が採取可能である事がわかり、本発明にいたつた。この原因としてポリアミド-ポリエーテルエラストマー自身、樹脂流路壁面への付着が少ない事、あるいは/及びポリアミド-ポリエーテルエラストマーがEVOHの熱劣化性を改善する為と考えられない事もないが、それだけでは説明の付かない現象も種々認められるにいたり、さらに鋭意検討した結果、おどろくべき事に置換されるEVOH樹脂(B)のスウェル比が、EVOHと該エラストマーとをブレンドした樹脂(A)のスウェル比より小さいほど、すなわち(Ⅲ)を満足するときブツ、スジの改善効果が大きい事が判明した。この原因はさだかではないが、スウェル比の相対的に大きなパージング用樹脂(A)が同一粘性特性を持ち、

スウェル比が小さなものよりスジ、ゲル等の原因となる樹脂流路に付着した熱劣化物を除去する効果が大きいのではないかと推定され、本発明を完成させるにいたつた。この事実は後述する実施例からも明らかである。また本発明においては(Ⅲ)の他に(Ⅰ)および(Ⅱ)を満足することも重要である。

以下、本発明を更に詳しく説明する。本発明に使用されるEVOHは、エチレン含有量25～60モル%、好適には25～55モル%、酢酸ビニル成分のけん化度は90%以上、好適には95%以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物である。エチレン含有量が25モル%以下になると成形温度が分解温度に近くなり、成形が困難となる。

一方、エチレン含有量が60モル%以上になると、原因はさだかではないが、スジ、ゲルの除去効果などパージング剤としての性能が十分でなくなる。

置換されるEVOH(B)のエチレン含量、けん化度の範囲は前記パージング剤として使用するEVOHのエチレン含量、けん化度の範囲から選ばれ

るが、使用するにあつては、同一のエチレン含量、けん化度のEVOHを使用してもよいし、異なるものを使用してもよい。また両EVOHは本発明の目的が阻害されない範囲内で他の共重合性モノマーで変性されていてもよい。

EVOHにブレンドする重合体としては、5～95モル%含有してなるポリアミド-ポリエーテルブロック共重合体あるいはポリアミド-ポリエーテルポリエステルブロック共重合体あるいはポリエステル-ポリエーテルブロック共重合体が好適なものとしてあげられる。ポリエーテル成分としてはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラエチレングリコールなどポリ脂肪族グリコールが、ポリアミド成分としては6-ナイロン、6・6-ナイロン、6・12-ナイロン、6・9-ナイロン、6・10-ナイロン、12-ナイロンなどが、またポリエステル成分としては、各種脂肪族ポリエステル、芳香族ポリエステル類が使用される。これらの共重合体中に占めるポリエーテル成分の含有量は5～95モル%が好ましく、さら

特開平1-178545 (4)

に好適には20～80モル％である。共重合体中のポリエーテル成分が5％以下の場合にはパーキング後のEVOH再立上げ時、長期間にわたりパーキング剤の排出が認められる。一方ポリエーテル成分が95％以上の場合にはパーキングによるゲル、スジ解消効果が十分でない。好適にはポリエーテル成分の含有量は10～70モル％である。

これらのブロック共重合体はポリエーテル成分と、ポリアミド成分および／またはポリエステル成分を熔融ブレンドすることにより得られるが、さらにはポリエーテル成分、ポリアミドを構成する成分(ε-カプロラクタムなど)、ポリエステルを構成する成分(ジカルボン酸成分と多価アルコール成分)を共重合することによつても得られる。

共重合体とEVOHのブレンド比率に関してはEVOHの含量が30重量％以下の場合には、パーキング後のEVOH再立上げ時、長期間にわたりパーキング剤の排出が認められる。一方、EVOHの含有量が95重量％以上の場合には、パーキングによるゲル、スジ解消効果が十分でない。

ヒンダードフェノール、あるいはヒンダードアミン類等の熱安定剤、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム、シリカ、酸化チタン等の金属塩、無機物の粉末類、シリコン系、フッ素系脂肪族エステル、アミド系滑剤あるいは顔料などを本発明の効果を阻害しない範囲で添加する事は自由である。

該パーキング剤を作るに際してはEVOHと該重合体とをドライブレンドした後、熔融押出しペレット化する事が好ましい。熔融押出しに関しては特に限定されるものではなく、一軸押出機、二軸押出機が使用される。パーキング剤が使用される熔融押出装置に関しても特に限定されるものではなく、たとえば単層フィルム押出機、単層インフレ押出機、共押出シート製膜機、共押出フィルム製膜機、共押出ブロー成形機、共射出成形機等々に使用される。

パーキング剤の使用法に関しては、通常EVOH側押出機ホッパー内の樹脂が無くなつた後、パーキング剤を押出機樹脂滞留量の約6～20倍投入する。この場合スクリー一回転数の増加、押

好適なEVOHの含量は40～90重量％である。

さらに、該共重合体とEVOHとをブレンドした組成物の熔融挙動がパーキング効果に大きく影響する。すなわち前述したとおり本発明においては(I)、(II)および(III)を満足することが重要である。好適には下記(I)'、(II)'および(III)'を満足する事である。

$$0.3 \leq \frac{MI(A)}{MI(B)} \leq 1.8 \quad \dots\dots\dots (I)'$$

$$8 \geq \frac{MI(A)}{MI(B)} \geq 0.3 \quad \dots\dots\dots (II)'$$

$$0.8 \geq \frac{D(B)}{D(A)} \geq 0.1 \quad \dots\dots\dots (III)'$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{但し} \\ D(A) \cdots \text{パーキング剤のスウェル比} \\ D(B) \cdots \text{EVOH(B)のスウェル比} \end{array} \right.$$

$MI(A)/MI(B)$ が1.0より大きい場合あるいは／および $D(B)/D(A)$ が0.9より大きい場合パーキングによるゲル、スジ解消効果が十分でなく、また逆に $MI(A)/MI(B)$ が0.1以下の場合にはパーキング後のEVOH再立上げ時、長期間にわたりパーキング剤の排出が認められる。

EVOHと該重合体のブレンド組成物の中にグリコール系あるいは金属セツケンなどの可塑剤、

出機温度の低下等が効果的である。さらに、パーキング剤のメルトインデックスを段階的に低いものに変更する事も有効である。パーキング完了後、降温停止する場合もありまた引きつづき直ちにEVOHで再立上げする場合もある。引きつづきEVOHで再立上げする場合、押出機ホッパー内の樹脂が無くなつた後、EVOHを投入して運転を続行する場合もあるが、正常な製品を早く得る為にパーキング剤のメルトインデックスを上記とは逆に段階的に高いものに変更した後、EVOHを投入する事がよりのぞましい場合もある。運転停止後昇温して再立上げする場合、パーキング剤で短期間押出しを行なつた後、EVOHに切替える事がのぞましい。この場合もパーキング剤のメルトインデックスを段階的に高いものに変更した後EVOHに切替える事がより効率的である。以下実施例により本発明をさらに説明するが本発明はこれによつてなんら限定を受けるものではない。

F. 実施例

実施例1

特開平1-178545 (5)

エチレン含有量31モル%、けん化度99.4%、メルトインデックス(MI 190℃-2160 ϕ) 1.3 ϕ /10分のEVOH(クラレ製 EVAL-E P-F101)にポリエチレングリコール成分を60モル%含有するポリアミド-ポリエーテル共重合体を30重量%を配合し二軸スクリータイプベント式40 ϕ 押出機にてN₂下200℃で押出しベレット化を行なった。得られたベレット(A)を80℃-8時間乾燥しパージング剤を作成した。パージング剤のMIは1.0 ϕ /10分であり、MI(A)/MI(B)= $\frac{1.0}{5.5}$ =0.18、D(B)/D(A)=1.3/1.8=0.7であつた。

フィードブロック型3層5層共押出装置(EVOH側押出機220℃、接着性樹脂押出機230℃、PET側押出機280℃、フィードブロック及びダイ270℃)を用い、最外層ポリエステル(クラレ製PET KX900-9)が800 μ 、接着性樹脂(無水マレイン酸によるグラフト変性エチレン-酢酸ビニル共重合体;クラレ製ED551)各50 μ さらに最内層にEVOH(B)(クラレ製E

PSをパージング剤として使用した場合、さらにはEVOH及びポリエーテル系共重合体の組成銘柄を第1表に示すとおり、変更を行なつた場合、いずれの場合もパージング剤としては不適当であつた。

実施例4

実施例1において、共押出シートの最外層をポリカーボネート、EVOHをクラレ製EP-F101に変更し、さらにパージング剤中のEVOHをEP-E105(C₂H₄含有量44モル%、けん化度99.4%、MI=55)に変更して、実施例1と同様に行なつた。この時パージング剤のMIは5.0 ϕ /10分、MI(A)/MI(B)=5.0/1.3=3.7、D(B)/D(A)=1.2/1.8=0.66であつた。EVOH押出機にパージング剤を30分投入しただけではゲル状物の排出が一部認められた為、さらに30分間パージングした後、EVOHに再度切替えた所、30分後よりスジ、ブツの無い良好な製品が得られた。

実施例5

P-E105、MI=5.5 ϕ /10分)50 μ のシートを成形した所、3日後よりEVOH層にスジ及びゲルが認められる様になつた。そこで上記運転条件下EVOH側押出機(吐出量5kg/hr)に上記パージング剤を約30分投入した後、再度EVOHに切替えた所、60分後よりスジ、ブツの無い良好な製品シートが得られた。

次に再度パージング剤で上記同条件下パージした後、運転を停止した。翌日、装置を昇温し上記運転条件下、EVOH側押出機(吐出量5kg/hr)をパージング剤で約30分置換した後、EVOHに切替えた所、60分後よりスジ、ブツの無い良好な製品シートが得られた。

実施例2~3

パージング剤に使用するEVOH及びポリエーテル系共重合体の組成銘柄を第1表に示すとおり、変更を行ない、それ以外は実施例1と同様に行なつた。いずれの場合も良好な結果が得られた。

比較例1~7

パージング剤を用いない場合、あるいはPE、

実施例4において実施例1で使用したMI(A)の低いパージング剤を15分間使用した後、実施例4で使用したMI(A)の高いパージング剤を15分間流した。その後EVOHに切り替えた所、30分後よりスジ、ブツの無い良好な製品が得られた。

実施例6

日精ASB社製共射出延伸ブロー装置を用いて最外層にPET160 μ 、中間層にEVOH(クラレ製EP-F101 C₂H₄含有量32モル%、MI=1.3 ϕ /10分)20 μ 、最内層にPET(η)=0.7dl/ ϕ)構成の2層3層ボトルを製造時、実施例2で用いたパージング剤で20分間パージし運転を停止した。次の日装置の昇温完了後、該パージング剤で約20分パージした後、EVOHに切替えた所、30分後より良好な製品が採取可能となつた。

以下余白

特開平1-178545 (6)

第 1 表

	パージング剤				製品EVOH		パージング剤の特性				ゲル、スジの状況			
	EVOH組成		エラストマー	エラストマー	GH ₂ 含量	MI	MI	MI(A) MI(B)	D(B) D(A)	パージ時間 (分)	EVOH再立上げ		停止再立上げ	
	GH ₂ 含量	MI	ポリエーテル成分	ド量							製品化時間(分)	状況	製品化時間(分)	状況
	モル%	g/10分	モル%	(wt%)	モル%	g/10分	g/10分							
実施例1	31	1.3	60	30	44	5.5	1.0	0.18	1.4	30	60	○	60	○
実施例2	44	5.5	60	30	31	1.3	5.0	3.7	1.7	30	90	△	90	△
実施例3	44	5.5	60	30	31	1.3	5.0	3.7	1.7	60	30	○	60	○
比較例1	31	1.3	60	3	44	5.5	1.3	0.19	1.0	30	180<	×	180<	×
比較例2	31	1.3	60	3	44	5.5	1.3	0.19	1.0	180	180<	×	180<	×
比較例3	31	1.3	60	80	44	5.5	0.6	0.11	1.4	30	180<	×	180<	×
比較例4	31	1.3	60	80	44	5.5	0.6	0.11	1.4	180	160	△	180	△
比較例5	ポリエチレン(MI=1.5)				44	5.5	1.5	0.27	1.2	60	180	△	180	△
比較例6	31	1.3	3	30	44	5.5	1.0	0.18	1.0	30	180<	×	180<	×
比較例7	31	1.3	3	30	44	5.5	1.0	0.18	1.0	180	180<	×	180<	×

注：製品化時間…製品化までに要する時間

○…スジ、ブツなし良好

△…スジ、ブツ減少

×…スジ、ブツ変化なし(多い)

G. 発明の効果

本発明のパージング剤によればEVOHを溶融成形する装置において、溶融流路内に残存するEVOHをすみやかに排出でき、かつEVOHを再度、流路内に導入した場合、パージング剤の残存による製品ロスを大巾に改善することができる。

特許出願人 株式会社 クラレ

代理人 弁理士 本多 堅

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.